Ueber

die Affinität des Schwefels und des Sauerstoffs zu den Metallen.

Inaugural-Dissertation

zur Erlangung

der

Doctorwürde in der naturwissenschaftlichen Facultät

der

Universität Tübingen

vorgelegt von

Otto Schumann

aus Stettin.

Tübingen, 1877.

Druck von Heinrich Laupp.

Vorliegende Arbeit wurde auf den Rath meines hochverehrten Lehrers, des Herrn Professor Lothar Meyer, unternommen. Es ist mir eine angenehme Pflicht an dieser Stelle demselben meinen tiefgefühlten Dank auszusprechen für die Mühe und Sorgfalt, mit der er mich während meiner ganzen Studienzeit in der Wissenschaft unterwiesen hat.

Einleitung.

Eine der Hauptaufgaben der wissenschaftlichen Chemie ist die Messung der chemischen Affinität. Die Wissenschaft ist jedoch über das Wesen derselben noch ziemlich im Dunkeln, trotzdem der Begriff der Verwandtschaft, wenn auch unter sehr verschiedenen Vorstellungen schon sehr lange besteht. Die ältesten Ansichten hierüber stammen von Hippokrates. Nach ihm sollte grössere und geringere Aehnlichkeit zwischen zwei Körpern auch eine grössere oder geringere Verwandtschaft zu einander bedingen. Diese Anschauung hielt sich bis in's achtzehnte Jahrhundert, in welchem Boerhave, dieser Ansicht geradezu entgegen, die Verwandtschaft für das Bestreben, unähnlicher Körper sich anzuziehen, erklärte. Wie sehr der Begriff der Affinität dazumal die Chemiker beschäftigte, erkennt man aus der ziemlich grossen Menge von Namen für die Wirkung derselben unter verschiedenen Umständen, so bestand eine »affinitas aggregatorum« gleichbedeutend mit der heutigen Cohäsion, dann eine »affinitas mixtionis«, die eigentliche chemische Verwandtschaft. Ferner unterschied man eine »ruhende« und eine »zersetzende Verwandtschaft,« eine »affinitas appropriata« zur Erklärung der Katalyse, u. a. m. Nach

unserer heutigen atomistischen Hypothese erklärt sich die Affinität als die Grösse der Anziehung, welche die zu einer chemischen Verbindung vereinigten Atome auf einander ausüben. Die Messung der Intensität derselben könnte nach absolutem oder relativem Maass geschehen. Man hat dies verschiedentlich schon früher versucht, aber das Problem nicht gelöst. Der erste Versuch ein relatives Maass für die Grösse der Verwandtschaft aufzustellen ist von Geoffroy gemacht worden, indem er Verwandtschaftstafeln aufstellte und darin auszudrücken suchte, in welcher Weise die Verwandtschaft verschiedener Stoffe zu einem und demselben Körper ab und zunimmt. Bergmann vervollständigte diese Tafeln, wies aber auch zugleich nach, dass dieselben nur für eine bestimmte Temperatur richtig seien, und dass man für verschiedene Temperaturen auch verschiedene Tafeln gebrauche. Er behauptete ferner, dass die Zersetzung allein abhängig sei von der Affinität und vollkommen unabhängig von der Masse, dass eine schwächere Säure eine stärkere nie, auch nicht einmal zum Theil austreiben könne. Als Maass der Affinität nahm er das Aequivalentgewicht. Dagegen stellte Berthollet die Ansicht auf, dass die Umsetzung zweier Körper nicht in aequivalenten Mengen geschähen, sondern dass dieselbe abhängig seien von der Masse und der Affinität der Körper zu einander, so dass, wenn zwei Massen M u. M^1, mit den Affinitäten x u. x^1, auf einauder einwirken, die Theilung im Verhältniss $\frac{Mx}{M^1 x^1}$ geschieht. Es wird jedoch dies Verhältniss wesentlich modificirt, sobald Veränderung der physikalischen Eigenschaften auftritt. Eine andere von den früheren voll-

ständig abweichende Art der relativen Messung der Affinität ist von Berzelius in seiner electrochemischen Theorie gegeben, indem hiernach die Elemente eine um so grössere Affinität haben, je weiter sie in der Spannungsreihe auseinanderstehen.

Mit der Entwicklung der mechanischen Wärmetheorie ist man neuerdings darauf gekommen, die Affinität zu messen, durch die zur Trennung der Verbindungen nothwendigen Arbeit. Es ist dies von Thomsen für viele Verbindungen durchgeführt, durch Messung der bei der Vereinigung von chemischen Verbindungen auftretenden Wärmetönung. Dieselbe ist aber nur dann practisch verwerthbar, wenn wirklich nur chemische Aenderung der Stoffe erfolgt, ohne dass dabei auch zugleich Aenderung der physikalischen Eigenschaften auftritt. Letzteres ist jedoch wohl nie der Fall, sondern die chemischen Umsetzungen werden stets von physikalischen Veränderungen begleitet, so dass das entsehende Facit als ein aus vielen Komponenten zusammengesetztes erscheint. So kann z. B. die schwächere Affinität die stärkere überwinden, wenn die entstehende Verbindung schwerer löslich ist und bei ihrer Fällung viel Wärme frei wird, oder wenn sie sich mit starker Wärmeentwicklung im Wasser auflöst. Es kann z. B. Jod den Schwefelwasserstoff nicht zersetzen, ausser wenn Wasser zugegen ist, welches mit der Jodwasserstoffsäure viel Wärme entwickelt [1]). Es kommen aber auch Fälle vor und zwar nicht selten, in welchen Affinitäten, bei deren Sättigung Wärme frei wird, solche überwinden, die unter grösserer Wärmeentwicklung sich sättigen, ohne

1) Al. Naumann, Ber. II, 177.

einen Niederschlag zu geben. So treibt die Salzsäure die Schwefelsäure in wässriger Lösung im Verhältniss 2 : 1 aus[1]), trotzdem die letztere eine grössere Neutralisationswärme besitzt als die erstere. Diese Fälle sind bis jetzt nicht erklärt.

Thomsen hat dies Bestreben zur Sättigung mit dem Namen »Avidität« belegt, will aber damit keine Erklärung desselben geben. — Alle diese Erscheinungen zeigen, dass die Wärmeentwicklung nicht als unmittelbares Maass für die Affinität angesehen werden darf.

Eine andere Art der relativen Bestimmung der Affinität wäre die Untersuchung ob ein Element durch ein anderers mehr oder minder leicht in seinen Verbindungen vertreten werden kann. Es muss aber diese Art ebenso an physikalischen Einflüssen leiden wie die früheren. Es wäre mithin zunächst die Aufgabe, alle die Umstände, welche die Wirkung der Affinitäten beeinträchtigen könnten, so gut als möglich zu vermeiden.

Die meisten physikalischen Einflüsse entstehen nun dadurch, dass ein Theil des Stoffes, indem er unlöslich oder flüchtig wird, sich der weiteren Betheiligung an der Einwirkung entzieht. Es wird desshalb das Spiel der Affinitäten von neuem beginnen, so dass man bei dem einen Versuch ein Resultat der Massenwirkung, bei dem andern, in welchem solche Erscheinungen nicht auftreten, ein vielleicht nur von der Affinität abhängiges erhält. Die Vergleichung beider muss natürlich zu unrichtigen Folgerungen führen. Eine zweite physikalische Beeinflussung ist die Gegenwart eines dritten nicht an

1) Thomsen, Pogg. 138, 65.

der Zersetzung theilnehmenden Körpers, wie wir es in der sogenannten Contact-Wirkung haben. Bei Vermeidung dieser beiden Haupteinflüsse darf man wohl voraussetzen, dass man zu Resultaten gelangt, welche, wenn auch nicht unabhängig von physikalischen Einflüssen, so doch der eigentlichen Wirkung der Affinität näher kommen.

Diese Vermeidung kann bewerkstelligt werden, erstens indem man nur Massenwirkungen mit einander vergleicht, und zweitens indem man die gebildeten Nebenproducte sofort entfernt. Dies wird erreicht durch Einwirkung von Gasen auf feste Körper, bei denen die entstehenden Nebenproducte ebenfalls Gase sind. Es lassen sich alsdann direct aus der Massenwirkung Schlüsse auf die relative Grösse der Affinität ziehen.

Es wirke z. B. Schwefelwasserstoff auf Metalloxyd nach folgender Gleichung ein: $H^2S + MO = H^2O + MS$ so liegt der Grund dieser Einwirkung darin, dass die Affinität des Metalls zum Schwefel plus der des Wasserstoffs zum Sauerstoff grösser ist, als die Affinität des Metalls zum Sauerstoff plus der des Wasserstoffs zum Schwefel. Schreibt man für Affinität, analog einer von Thomsen[1]) eingeführten Bezeichnung, das Zeichen $\backsim$, so ist der Grund dieser Einwirkung in folgender Ungleichung ausgedrückt: $(H^2 \backsim O) + (M \backsim S) > (H^2 \backsim S) + (M \backsim O)$. Aus derselben folgt, wenn man $(H^2 \backsim S)$ auf die linke Seite der Ungleichung schafft:
$(M \backsim S) + [(H^2 \backsim O) - (H^2 \backsim S)] > (M \backsim O)$
Da nun die beiden Grössen $(H^2 \backsim O)$ und $(H^2 \backsim S)$ in allen Zersetzungsgleichungen dieser Einwirkungen vor-

1) Pogg. 88.

kommen, so kann man statt $(H^2 \backsim O) - (H^2 \backsim S)$ eine Constante C setzen. Es entsteht also die Ungleichung: $(M \backsim S) + C > (M \backsim O)$ In dem umgekehrten Process wird aus der Zersetzungsgleichung, $H^2O + MS = H^2S + MO$ die Ungleichung: $(H^2 \backsim O) + (M \backsim S) < (H^2 \backsim S) + (M \backsim O)$ folgen und weiter wie oben durch Einführung von C die Ungleichung $(M \backsim S) + C < (M \backsim O)$ sich ergeben. Combinirt man beide Ungleichungen, so entsteht die alle diese Processe umfassende Ungleichung:

$$(M \backsim S) + C \begin{matrix} > \\ = \\ < \end{matrix} (M \backsim O)$$

Im ersten und letzten Falle, wo die linke Seite grösser oder kleiner als die rechte ist, wird der umgekehrte Process gar nicht oder nur sehr schwach auftreten. Bei Gleichheit oder ungefährer Gleichheit werden beide Processe mit derselben Leichtigkeit vor sich gehen.

Betrachtet man diese Verhältnisse genauer, so kann die Bildung von Sulfid, bei der Einwirkung von Schwefelwasserstoff auf Metalloxyd aus zwei Gründen entstehen; erstens kann die Affinität des Metalls zum Schwefel grösser sein als die zum Sauerstoff, und zweitens kann die Affinität des Wasserstoffs zum Sauerstoff die des Wasserstoffs zum Schwefel übertreffen. Es entstehen mithin die beiden Ungleichungen:

1) $(M \backsim S) > (M \backsim O)$ und
2) $(H^2 \backsim O) > (H^2 \backsim S)$

Der zweite Grund kommt aber nur in Betracht, wenn die Affinität des Wasserstoffs zum Sauerstoff grösser ist als die des Metalls zum Sauerstoff, wenn also $(H^2 \backsim O) > (M \backsim O)$ ist, also nur bei den Metallen deren Oxyde

von Wasserstoff bei höherer Temperatur zersetzt werden. Bei den Metallen der Alkalien, alkalischen Erden, sowie Mg, Al, Cr, Mn wird die Bildung von Sulfid nie ein directer Beweis [1]) der festeren Bindung des Schwefels sein.

Wirkt Wasserdampf auf ein Sulfid unter Bildung von Oxyd ein, so lässt sich dies aus folgenden zwei Gründen erklären; erstens dadurch, dass die Affinität des Metalls zum Sauerstoff grösser ist, als die zum Schwefel und zweitens dadurch, dass die Affinität des Wasserstoffs zum Schwefel grösser ist als die zum Sauerstoff. Es entstehen mithin die möglichen Ungleichungen:

$$1)\ (M \backsim O) > (M \backsim S)$$
$$2)\ (H^2 \backsim S) > (H^2 \backsim O)$$

da die zweite Ungleichung nicht richtig ist, so beweist hier die Bildung von Oxyd direct die grössere Affinität des Sauerstoffs.

Bei der Einwirkung von Wasserstoff auf ein Sulfat kann entstehen Oxyd und Sulfid. Im ersteren Falle wären die möglichen Gründe genau dieselben, die soeben angeführt wurden. Es resultiren also auch hier die Ungleichungen

$$1)\ (M \backsim O) > (M \backsim S)$$
$$2)\ (H^2 > S) > (H^2 \backsim O).$$

Die Unrichtigkeit der zweiten Ungleichung beweist also, ebenso wie oben, dass die Bildung von Oxyd nur von der ersten abhängt, dass also der Sauerstoff grössere Verwandtschaft als der Schwefel besitzt.

Der zweite Fall hat dieselben Gründe, wie die Bil-

---

1) Immer vorausgesetzt, dass der umgekehrte Process nur schwach oder gar nicht auftritt.

dung von Sulfid bei der Einwirkung von Schwefelwasserstoff auf das Oxyd. Es entstehen mithin die Ungleichungen:

1) $(M \backsim S) > (M \backsim O)$
2) $(H^2 \backsim O) > (H^2 \backsim S)$.

Da man hier sowohl M als MS als wirkend betrachten kann, so lässt sich hieraus kein directer Schluss ziehen.

Es lässt sich nun aber nicht allein aus diesen Reactionen bestimmen, welches der Metalloide Schwefel oder Sauerstoff fester an Metall gebunden ist, sondern auch durch Vergleichung der verschiedenen Metalle untereinander folgern, welches Metall z. B. den Schwefel fester gebunden enthält als ein anderes, so folgt z. B. aus den Einwirkungen von Wasserstoff auf Sulfate, dass diejenigen Metalle, welche hierbei Sulfid bilden, grössere Affinität zum Schwefel haben, als die welche Oxyd bilden.

Es wäre dies ein Versuch zu einer »vergleichenden Affinitätslehre.« Aehnliche Versuche sind schon früher ausgeführt worden, so theilte Regnault die Metalle, je nachdem sie in gewissen Temperaturintervallen Wasser zersetzten oder nicht, in Gruppen ein; ferner beobachtete er die Einwirkung von überhitztem Wasserdampf auf die Sulfide. Vorher hatte schon Arfvedson Wasserstoff auf Sulfate einwirken lassen, ohne aber weitere Schlüsse daraus zu ziehen. In letzterer Zeit sind solche Arbeiten viel weniger erschienen, obschon sie, durch die neuerdings aufgefundenen, mit dem Atomgewicht in nahem Zusammenhang stehenden Beziehungen zwischen den verschiedenen Elementen, an Interesse hätten gewinnen sollen. In folgender Arbeit sind die füheren Versuche über die Einwirkung des überhitzten Wasserdampfes auf die

Sulfide, des Schwefelwasserstoffes auf die Oyyde und des Wasserstoffs auf die Sulfate vervollständigt und übersichtlich zusammengestellt. Zugleich ist ein Versuch gemacht worden nach den obigen Relationen aus dieser Zusammenstellung Schlüsse auf die relative Grösse der Verwandtschaft des Sauerstoffs und Schwefels zu den verschiedenen Metallen zu ziehen.

Litteratur.

Ein Theil dieser Einwirkungen wurde schon früher untersucht und zwar hauptsächlich die des Wasserstoffs auf die Sulfate und die des überhitzten Wasserdampfes auf die Sulfide, während die des Schwefelwasserstoffs auf die Oxyde nur wenig studirt war.

Im Jahre 1824 liess Arfvedson[1]) Wasserstoff auf die Sulfate einwirken. Er nahm den Versuch in einer Kugelröhre vor, in deren Kugel er die zu untersuchende Substanz brachte und liess über dieselbe unter starker Erwärmung der Kugel mittelst einer Flamme Wasserstoffgas streichen. Seine Resultate sind kurz folgende:

Schwefesaures Mangan, $MnSO^4$ erlitt einen Gewichtsverlust und es blieb ein Rückstand von 47,22% der angewandten Substanz; berechnet auf das Oxysulfuret Mn^2OS würde 47,09% Rückstand verlangt werden.

Schwefelsaures Zink $ZnSO^4$ ergab 56,41% Rückstand, berechnet 52,52% auf Zn^2OS. Es war also etwas mehr ZnS gebildet. Nach den neueren Atomge-

---

1) Pogg. Ann. 1, 49—74.

wichten berechnet erhält man statt 52,52 die Zahl 55,3 also bedeutend näher der gefundenen Zahl.

Schwefelsaures Kobalt, $CoSO^4$ ergab 53,62% Rückstand berechnet 53,55% auf Co^2OS. Schwefelsaures Nickel, $NiSO^4$ ergab 48,24% Rückstand berechnet 48,44% auf Ni^2S. Schwefelsaures Eisenoxydul, $FeSO^4$ ergab 46,74% Rückstand berechnet 46,82% auf Fe^2S. Basisch schwefelsaures Eisenoxyd, $2Fe^2O^3,SO^3$ gab auf 1 gr. Substanz 0,422 gr. Verlust berechnet 0,420 auf Fe^8S. Schwefelsaures Blei, $PbSO^4$ bildete ein Gemenge von metallischem Blei und Schwefelblei. Schwefelsaures Zinn, $Sn(SO^4)^2$ gab ebenfalls ein Gemenge von metallischem Zinn und Einfach Schwefelzinn. Schwefelsaures Kupfer, $CuSO^4$ wurde vollständig in metallisches Kupfer übergeführt. Schwefelsaures Wismuth, $Bi^2(SO^4)^3$ wurde ebenfalls vollständig zu metallischem Wismuth reducirt. Schwefelsaures Antimon, $Sb^2(SO^4)^3$ bildete ein Gemenge von Oxysulfuret und metallischem Antimon.

Später hat Regnault [1]) die Einwirkung von Wasserstoff auf schwefelsaures Kalium versucht und die hierbei auftretende Bildung von Schwefelkalium, K^2S, constatirt; er konnte aber den Versuch nicht quantitativ durchführen, da das Glas heftig von dem Sulfid angegriffen wurde. — Eine genauere Untersuchung hierüber ist von Berzelius [2]) ausgeführt worden. Er nahm den Versuch in Kugelröhren von Glas vor. Es bildete sich zuerst eine hell zinnoberrothe Masse, die so-

1) Ann. Chim. Phys. 62, 386.
2) Schw. 34, 8, 15.

wohl das Glas als auch Platin stark angriff. Sie hatte krystallinischen Bruch, schmolz vor dem Glühen und wurde dabei schwarz und undurchsichtig, löste sich jedoch wieder farblos in Wasser und Alkohol.

Die Einwirkung von Wasserstoff auf schwefelsaures Barium und Strontium ist von Forster[1]) ausgeführt worden. Beide sollen bei längerem Glühen in Sulfide übergehen. Er wandte einen Platintiegel an, in den er die Substanz brachte und liess das Gas durch den durchbohrten Deckel desselben strömen.

Es findet sich ferner in Regnault's Lehrbuch die Angabe, dass schwefelsaures Calcium beim Glühen im Wasserstoff-Strom in Schwefelcalcium übergehe.

Ueber das Verhalten des schwefelsauren Chromes, $Cr^2(SO^4)^3$, bestehen zwei Ansichten; die eine von Schrötter[2]) sagt, dass sich unter Entweichen von Wasserdampf, Schwefelwasserstoff und Schwefel nur Chromoxyd bilde, während Traube[3]) ausser dem Oxyd noch ein Oxysulfuret annimmt.

Schüler[4]) zeigt, dass schwefelsaures Kadmium bei Wasserstoff Einwirkung in ein Gemenge von metallischem Kadium und Schwefelkadmium übergehe.

Carstanjen[5]) hat das Verhalten des schwefelsauren Thalliums gegen Wasserstoff untersucht und gefunden, dass es zunächst in Schwefelthallium übergeht, welches sich jedoch rasch zersetzt und metallisches Thal-

1) Pogg. 133, 110, 241.
2) Pogg. 53, 521.
3) N. Ann. Chim. Phys. 66, 87, 165.
4) Ann. Chim. Pharm. 87, 42.
5) J. f. pr. Chemie 102, 32.

lium hinterlässt. Der Rückstand besteht aus schwefelsaurem Thallium, Schwefelthallium und metallischem Thallium. Eine vollständige Zersetzung ist ihm nicht gelungen.

Das schwefelsaure Blei zersetzt sich nach Rodwell[1]) unter Bildung von Wasserdampf und schwefliger Säure in ein Gemenge von Schwefelblei und metallischem Blei, analog der Angabe von Arfvedson.

Die Hauptarbeit über die Einwirkung des Wasserdampfes auf die Sulfide wurde von Regnault[2]) im Jahre 1836 veröffentlicht. Er ging von der Theorie aus, dass diejenigen Sulfide, welche fähig sind Wasserdampf in hoher Temperatur zu zersetzen, entweder Metalloxyd oder Metall hinterlassen und zwar je nachdem wieder das Metall fähig oder nicht fähig ist den Wasserdampf zu zersetzen, Seine Theorie findet in folgenden Gleichungen ihren Ausdruck:

$$MS + H^2O = MO + H^2S$$
$$4MO + MS = MSO^4 + 4M$$
$$MSO^4 + 4H^2S = M + 4H^2O + 5S.$$

Dies sind die Vorgänge, nach denen sich, seiner Meinung gemäss, entweder das Metalloxyd oder das Metall bildet. Die Versuche nahm er in gläsernen Röhren vor, die er vermittelst eines Ofens für organische Elementäranalysen erhitzte.

Die Resultate waren folgende: Schwefelkupfer, CuS, entwickelte Schwefelwasserstoff und Schwefel, wirkte jedoch bei der angegebenen Temperatur nur sehr schwach

1) Soc. Journ. [2] 1, 42.
2) Ann. Chim. Phys. 62, 374—388.

auf den Wasserdampf ein. Desshalb brachte er die Substanz in eine Porcellanröhre und erhitzte sie bis zur Weissgluth. Es bildete sich hierbei viel Wasserstoff und Schwefel. Der Rückstand bestand vollständig aus metallischem Kupfer. — Das hierbei beobachtete starke Auftreten von Wasserstoff erklärt er dadurch, dass er annimmt, der Schwefelwasserstoff sei im status nascendi, in welchem er ja hier wirklich zugegen ist, leichter durch Hitze zersetzbar, als wenn er schon seinen gewöhnlichen Zustand angenommen hat.

Schwefeleisen, FeS, bildete viel Wasserstoff und Schwefelwasserstoff unter Hinterlassung von Eisenoxydoxydul Fe^3O^4.

Schwefelzink, ZnS, ging vollstängig in Zinkoxyd über, unter Austritt von Schwefelwasserstoff.

Schwefelcadmium, CdS, verhielt sich ganz wie Schwefelzink. — Dasselbe giebt auch Wackenroder[1]) an. —

Schwefelnickel, NiS, verhielt sich ebenfalls wie Schwefelzink, nur war die Zersetzung keine vollständige, es ging nur $^1/_{15}$ des Schwefels fort.

Schwefelkobalt, CoS, zeigte eine noch geringere Einwirkung als das Schwefelnickel.

Schwefelmangan, MnS, entwickelte viel Wasserstoff und Schwefelwasserstoff. Der Rest bestand aus Manganoxydoxydul, Mn^3O^4, gemengt mit Schwefelmangan. Der Verlust an Schwefel betrug etwa $^2/_3$ des im Schwefelmangan enthaltenen Schwefels.

Schwefelchrom, Cr^2S^3, bildete unter Entwick-

1) Repert. 46, 226.

lung von Schwefelwasserstoff Chromoxyd. Es blieb $^1/_5$ des Schwefels zurück.

Schwefelblei, PbS, hinterliess metallisches Blei unter Austreten von Schwefel und Schwefelwasserstoff. Die Einwirkung war nur gering. Für den Vorgang derselben stellt Regnault folgende Formeln auf:

$$PbS + H^2O = PbO + H^2S$$
$$3PbO + PbS = 4Pb + SO^3$$
$$SO^3 + 3H^2S = 3H^2O + 4S.$$

Die Bildung von schefelsaurem Blei ist auch in der That von Pattinson[1]) beobachtet worden. Er findet ebenfalls ein Auftreten von Schwefelwasserstoff und Schwefel, erhielt aber kein Blei, sondern ein Subsulfuret desselben und Schwefelblei. Bei den entweichenden Gasen fand er schwefelsaures Blei. Descotils[2]) behält als Rückstand ein Gemenge von Schwefelblei, Blei und Bleioxyd.

Schwefelwismuth, Bi^2S^3, bildete metallisches Wismuth.

Schwefelquecksilber, HgS, gab viel Schwefelwasserstoff und metallisches Quecksilber.

Schwefelsilber, Ag^2S, gab nur eine schwache Einwirkung unter Auftreten von Schwefelwasserstoff und Bildung von metallischem Silber.

Schwefelantimon, Sb^2S^3, schmolz zuerst und es sublimirte alsdann eine gelbe geschmolzene Masse, welche krystallinisch erstarrte und 17,94% S enthielt.

---

1) Schw. 56, 201.
2) Ann. Chim. Phys. 55, 441.

Sb^2S^3 (S —17,94 / Sb—47,94) 65,88

Sb^2O^3 34,12 34,12

100,00

berechnet auf $2Sb^2S^3 + Sb^2O^3$

Sb^2S^3	66,7
Sb^2O^3	33,3
	100,0

Nach den neueren Atomgewichten umgerechnet ergiebt sich

	ber.	gef.
Sb^2S^3	69,9	65,88
Sb^2O^3	30,0	—

so dass also neben dem Oxysulfuret Sb^2S^2O nach Sb^2O^3 zugegen war.

Schwefelarsen As^2S^3 verhielt sich wie Schwefelantimon; er erhielt jedoch keine constanten Zahlen für ein Oxysulfuret.

Schwefelzinn, SnS, bildete Zinnsäure SnO^2, unter Austritt von Schwefelwasserstoff und Wasserstoff.

Schwefeltitan, TiS^2 entwickelte Wasserstoff und Schwefel und hinterliess Titansäure TiO^2.

Auf Schwefelwolfram und Schwefelmolybdän war die Einwirkung sehr schwach.

Schwefelbarium bildet keinen Schwefelwasserstoff dagegen viel Wasserstoff. Nach sechsstündiger Einwirkung war die Zersetzung noch nicht vollständig. Regnault setzte sie desshalb noch vier Stunden fort, nach welchen es vollkommen in schwefelsauren Baryt übergegangen war.

Diese selbe Reaction giebt auch Ch. Lauth[1]) an.

Regnault nimmt dieselben Reactionen auch für Schwefelstrontium und Schwefelcalcium an.

Die Einwirkung von Wasserdampf auf Schwefelkalium gelang ihm nicht, da er kein Gefäss fand, welches von demselben nicht angegriffen wurde.

Ueber die Einwirkung von Schwefelwasserstoff auf Oxyde besteht keine grössere Arbeit, dieselben haben meist zu Nebenuntersuchungen oder zur näheren Kenntniss eines einzelnen Metalles gedient. Die Resultate derselben sind folgende:

Natriumhydrat, NaOH. Kirscher[2]) leitete über geschmolzenes Natriumhydrat einen Strom von Schwefelwasserstoff. Die Einwirkung erfolgte augenblicklich unter starker Wärmeentwicklung und Rothfärben des Hydrates. Es ging hierbei viel Wasserdampf fort und der Rückstand bestand aus Schwefelnatrium mit wenig Wasser.

Bariumoxyd, BaO. — Berzelius[3]) giebt an, dass Bariumoxyd mit Schwefelwasserstoff erhitzt vollständig in Schwefelbarium übergehe.

Calciumoxyd, CaO, giebt nach Berzelius[4]) beim Weissglühen in einem Strom von Schwefelwasserstoff reines Schwefelcalcium.

Manganoxydul, MnO, bildet Schwefelmangan, MnS, unter Abscheidung von Wasser, nach Arfvedson[5]). — Ferner fand er dass:

1) Bull. soc. chim. 5, 249.
2) Ann. 31, 339.
3) Lehrbuch, 5. Aufl. 2 B. 136.
4) Schw. 34, 12.
5) Pogg. Ann. 1, 49—74.

Zinkoxysulfuret, Zn^2OS, vollständig in Schwefelzink, ZnS, übergehe.

Nickeloxydul, NiO, ebenso in Schwefelnickel, NiS.

Cobaltoxysulfuret, Co^2OS, gab aus 100 gr. Substanz 117,04 gr. Gewicht nach der Einwirkung; verlangt wären jedoch für CoS nur 109,7 gr. Er nimmt desshalb Bildung von Co^4S^5 [$CoS^2 + CoS^3$] an.

Berzelius erhitzte Cobaltoxyd, Co^2O^3, nicht bis zum Glühen im Schwefelwasserstoffstrom und erhielt Co^2S^3.

Hjortdahl[1]) erhitzte es dagegen bis zum heftigsten Glühen und erhielt Co^4S^3.

Es ergiebt sich hieraus, dass je höher die Temperatur der Einwirkung war um so weniger Schwefel enthielt der Rückstand.

Nicht bis zum Glühen Co^2S^3 (Berzelius)
Beim Glühen Co^4S^5 (Arfvedson)
Beim starken Glühen Co^4S^3 (Hjortdahl).

Für Eisenoxyd, Fe^2O^3, hat Sidot[2]) gezeigt, dass Schwefelwasserstoff bei heller Rothgluth auf dasselbe einwirke unter Entweichen von Wasser und schwefliger Säure. Der Process war nach 2 Stunden beendet. Hierauf erhöhte er die Temperatur noch mehr, wobei sich viel Schwefeldampf bildete. Das Eisenoxyd war nach 2 stündiger Einwirkung in Fe^3S^4 übergegangen, das sich bei höherer Temperatur unter Abscheidung von Schwefel in FeS umwandelte.

Rammelsberg[3]) führt zunächst die Arbeit von

1) Compt. rend. 65, 75.
2) Compt. rend. 66, 1257.
3) Pogg. 121, 346.

Berzelius [1]) an, über Schwefelwasserstoff Einwirkung auf Eisenoxyd, welcher darin sagt, dass sich dasselbe bei einer Temperatur von 100° in Fe^2S^3 verwandele, dass sich aber in der Glühhitze FeS^2 bilde. Die von Rammelsberg gefundenen Zahlen stimmen mit keinem von diesen beiden Ergebnissen überein. Er findet die Substanz bei nicht zu hoher Temperatur stets sauerstoffhaltig. Die Zahlen stimmen auf die Formel.

$$Fe^2O^3 + 3Fe^2S^3 = Fe^8O^3S^9$$

Es ist dies kein Gemenge, sondern eine chem. Verbindung, die durch weitere Einwirkung keinen Schwefel mehr aufnimmt.

Aus Zahlen, die er bei kürzerer Einwirkung gefunden hat, schliesst er auf das Bestehen der beiden Verbindungen

$$Fe^2O^3 + 2Fe^2S^3 = 2Fe^2OS^2$$
$$Fe^2O^3 + Fe^2S^3 = Fe^4O^3S^3$$

Der Sauerstoff lässt sich vollständig erst bei längerem lebhaftem Glühen entfernen. Es entsteht Fe^5S^6 u. Fe^6S^7.

Silberoxyd bildet nach Böttger [2]) Schwefelsilber Ag^2S.

Apparate und Gang der Einwirkung.

Die Einwirkung von Wasserstoff auf die Sulfate geschah bei den leicht zersetzbaren Sulfaten des Silbers und Quecksilbers in einer schwer schmelzbaren mit zwei Kugeln

1) Pogg. 7, 393.
2) J. f. pr. Chem. 103, 308.

versehenen Röhre; in die eine derselben wurde die Substanz gebracht, die andere diente zum Auffangen der entstehenden condensirbaren Producte. Bei den schwerer zersetzbaren Sulfaten geschah der Versuch in einer, vermittelst eines Kohlenofens bis zur hellen Rothgluth erhitzten Porcellanröhre, in welcher die Substanz in einem Porcellan-Schiffchen sich befand. Der Wasserstoff wurde aus Zink und Schwefelsäure entwickelt und zur Reinigung zunächst durch Wasser und zur Befreiung von Arsenwasserstoff durch Sublimatlösung, dann durch Kalilauge, Schwefelsäure und über Chlorcalcium streichen gelassen. Nachdem derselbe alle Luft aus der Röhre verdrängt hatte, wurde der Ofen angeheizt und so lange auf heller Rothgluth erhalten, bis die Reaction zu Ende war, d. h. bis keine anderen Gase als Wasserstoff mehr entwichen. Der Ofen wurde darauf langsam erkalten gelassen, während fortwährend Wasserstoff durch das Rohr strich. Alsdann wurde die Substanz herausgezogen und letztere zur Analyse in eine Glasröhre eingeschmolzen.

Es wurde hierbei wegen der etwas hohen Temperatur eine fast vollständige Verflüchtigung einiger Doppelsalze bobachtet, weshalb für diese die Reduction auch bei niederer Temperatur in einem Glaser'schen Ofen versucht wurde, aber ohne eine vollständige Zersetzung zu erzielen und die Verflüchtigung zu vermeiden.

Bei der Einwirkung des überhitzten Wasserdampfes auf die Sulfide wurde dasselbe Rohr und derselbe Kohlenofen wie oben angewendet. Der Wasserdampf wurde aus einer mit dem Halse nach oben gerichteten Retorte direct in das schon vorher erhitzte Rohr geleitet. Alsdann wurden die Substanzen in einem Schiffchen hinein-

gebracht und längere Zeit bis zur hellen Rothgluth erhitzt. Nach beendeter Einwirkung wurden dieselben noch heiss aus dem Rohr gezogen und sofort in Röhren eingeschmolzen. Bei den leichter zersetzbaren Sulfiden des Magnesiums und Aluminiums wurde der Glaser'sche Verbrennungsofen angewendet.

Die Schwefelwassertoff-Einwirkungen auf die Oxyde geschahen in Kugelröhren. Der Schwefelwasserstoff wurde aus Schwefeleisen und Schwefelsäure entwickelt, mit Wasser gewaschen und über Chlorcalcium getrocknet. Alle Einwirkungsproducte wurden im Schwefelwasserstoffstrom erkalten gelassen und dann in Röhren eingeschmolzen. Bei sublimirbaren Producten wurde ein Rohr mit zwei Kugeln angewendet und die Substanz mehrmals aus einer Kugel in die andere sublimirt. Die bei den Einwirkungen angewendete Temperatur war die eines gewöhnlichen Bunsen'schen Brenner. Die Substanz wurde so lange unter Schwefelwasserstoff erwärmt, bis weder Wasser noch Schwefelabscheidung mehr erfolgte. Fast alle früheren Versuche wurden bei höheren Temperaturen angestellt, weshalb auch einige dieser Resultate nicht mit früheren übereinstimmen.

Die Analysen wurden ausgeführt, indem die gebildeten Sulfurete oder Oxysulfurete mit Brom und Wasser oxydirt wurden. Es ergab sich dies als die beste Methode, wenn man nur die Vorsicht beobachtet die zu oxydirende Substanz in kleinen Mengen nach und nach in das Bromwasser einzutragen und häufig umzuschütteln. Die Oxydation geht alsdann glatt und schnell, fast ohne jede Ausscheidung von Schwefel, vor sich. Die Masse wurde alsdann auf einem Wasserbade erwärmt, wobei sich

etwa abgeschiedener Schwefel vollständig und schnell oxydirte, das überflüssige Brom verjagt und der Schwefel im schwefelsauren Barium bestimmt.

Einwirkung von Wasserstoff auf die Sulfate.

Schwefelsaures Silber, Ag^2SO^4. Dasselbe wurde in einem Kugelrohr mit der Bunsen'schen Flamme schwach erhitzt. Die Masse färbte sich zuerst gelb, wahrscheinlich unter Bildung eines basischen Salzes, später schwarz, Bildung von Suboxyd, und zuletzt weiss. Es entwich hierbei viel Wasserdampf und schweflige Säure. Der Rückstand ergab sich als metallisches Silber.

Schwefelsaures Calcium, $CaSO^4$. Dieses wurde in einem Porcellanrohr erhitzt. Die entweichenden Gase bestanden aus Wasserdampf und Schwefelwasserstoff mit wenig schwefliger Säure. Um zu constatiren, ob die Einwirkung bei sehr raschem Erhitzen ebenso verlaufe, wurde ein zweites Schiffchen in das vorher zur hellen Rothgluth erhitzte Rohr geschoben. Es entwich hierbei zuerst Wasserdampf mit schwefliger Säure, später etwas Schwefel und zuletzt Schwefelwasserstoff. Der weisse Rückstand löste sich bei beiden Einwirkungen vollständig klar in Salzsäure unter Entwicklung von Schwefelwasserstoff und gab mit Chlorbarium keine Reaction auf Schwefelsäure; die Zersetzung war mithin eine vollständige.

Die Analyse ergab einen Schwefelgehalt von: Erste Einwirkung 38,212% S Zweite Einwirkung 39,422% S. Es folgt hieraus, dass das Resultat nur wenig abhängig ist

von der Schnelligkeit der Einwirkung. Aus obigem Schwefelgehalt ergeben sich 20,0% CaO.

Zur Erklärung für das Auftreten des hierbei gebildeten Calciumoxydes konnte man das sich bildende Wasser ansehen, welches nach folgender Gleichung auf das schon gebildete Schwefelcalcium einwirken konnte.

$$CaS + H^2O = CaO + H^2S.$$

Um dies festzustellen wurde mit Wasserdampf gesättigter Wasserstoff über die Substanzen geleitet. Es entwich hierbei viel Schwefelwasserstoff und zuletzt etwas Schwefel. Die Analyse ergab 38,32% S, also vollständig übereinstimmend mit den früheren Resultaten. Mithin wirkt Wasserdampf bei Gegenwart von überflüssigem Wasserstoff nicht auf das Schwefelcalcium und die Bildung des Oxydes lässt sich nur aus der energischeren Wirkung des hier im status nascendi auftretenden Wasserdampfes erklären. Für diese Erklärung spricht auch ferner der grössere Schwefelgehalt der Substanzen bei rascherem Anheizen, da in diesem Falle mehr nascirender Wasserdampf auf einmal auftritt, also weniger chemisch in Wirkung treten kann.

Schwefelsaures Strontium, $SrSO^4$. Dasselbe wurde ebenso behandelt wie das schwefelsaure Calcium. Es entwich hierbei viel Wasserdampf mit wenig schwefliger Säure. Der weisse Rückstand löste sich in Salzsäure unter Entwicklung von Schwefelwasserstoff und Abscheidung von etwas Schwefel. Die Lösung giebt mit Chlorbarium keine Reaction auf Schwefelsäure.

Die Analyse ergab 25,02% S. Verlangt sind im SrS 26,7% S. Es folgt daraus ein Gehalt von 6,7% SrO.

Schwefelsaures Barium, $BaSO^4$: Dasselbe

wurde wie oben behandelt. Es entwich nur Wasserdampf. Der gelblich weisse Rückstand entwickelte an der Luft viel Schwefelwasserstoff und löste sich leicht und vollständig in Salzsäure. Die Analyse ergab: 18,5% S, BaS fordert 18,8% S.

Es geht mithin das schwefelsaure Barium vollständig in Schwefelbarium über.

Schwefelsaures Quecksilberoxyd, $HgSO^4$: das durch Auflösen von metall. Quecksilber in heisser concentrirter Schwefelsäure erhaltene schwefelsaure Quecksilberoxyd, wurde durch Umkrystallisiren aus derselben gereinigt und die anhängende Säure durch Erhitzen entfernt. Die Einwirkung geschah in einer Kugelröhre. Es färbte sich schon bei ganz gelinder Wärme zuerst gelb — Bildung eines basischen Salzes — dann roth — Bildung von Oxyd — und zuletzt destillirte es vollständig als metall. Quecksilber in die andere Kugel hinüber. Die entweichenden Gase bestanden aus Wasserdampf und schwefliger Säure.

Schwefelsaures Aluminium, $Al^2(SO^4)^3$: die schwefelsaure Thonerde wurde in einer Porcellanröhre erhitzt. Es bildete sich hierbei viel schweflige Säure und Wasserdampf. Der Rückstand war unlöslich in Wasser und Säuren. Längere Zeit mit Wasser gekocht, gab das Filtrat mit Chlorbarium eine schwache Reaction auf Schwefelsäure. Der Rückstand bestand also vollständig aus Thonerde, Al^2O^3.

Schwefelsaures Chrom, $Cr^2(SO^4)^3$: das grünlich rothe schwefelsaure Chrom wurde wie die schwefelsaure Thonerde behandelt. Es entwich viel Wasserdampf und schweflige Säure, später destillirte viel Schwefel und

zuletzt trat etwas Schwefelwasserstoff auf. Der graugrüne Rückstand wurde mit Bromwasser oxydirt. Es blieben hierbei 60,05% Cr^2O^3 ungelöst. Im Rest von 39,95% befanden sind auf 100 berechnet 10,53% S, verlangt werden für das Oxysulfuret Cr^2O^3. Cr^2S^3 10,84% S. Es besteht mithin die Masse aus $12\,Cr^2O^3 + Cr^4O^3S^3$. Die oben gefundene Zahl ist nahe dieselbe, welche Regnault bei Einwirkung von überhitztem Wasserdampf auf Schwefelchrom fand.

Doppelsalze.

Schwefelsaures Kupferoxyd Kali, $CuK^2(SO^4)^2$: Das vorher entwässerte Salz wurde im Porcellanrohr bis zur Rothgluth erhitzt. Es entwich viel schweflige Säure, Schwefel und Wasserdampf. Der Rückstand war sehr gering, da die Substanz sich zum grössten Theile verflüchtigt hatte. Die Röhre war innen vollständig mit einem schwarzen Beschlag überzogen. Die zurückgebliebene schwarze an der Luft sehr zerfliessliche Substanz reagirte stark alkalisch und gab mit Nitroprussidnatrium eine starke Reaction auf Schwefelmetalle. Mit verdünnter Salzsäure entwickelte es viel Schwefelwasserstoff unter Hinterlassung eines schwarzen Pulvers. Die Lösung enthielt kein Kupfer. Der schwarze Rückstand löste sich in Königswasser unter Abscheidung von Schwefel. Die Lösung enthielt viel Kupfer. Es geht aus diesem ganzen Verhalten hervor, dass sich ein Gemenge von $Cu^2S + K^2S$ gebildet hat. Es verhindert also die Gegenwart des Schwefelkaliums die Reduction des Kupfersulfürs zu metall. Kupfer, die bei alleiniger Gegenwart durch Wasserstoff vollständig ausgeführt wird.

Schwefelsaures Magnesium Kalium, $MgK^2(SO^4)^2$. Die Einwirkung geschah wie bei den früheren. Es bildete sich zuerst viel Schwefelwasserstoff und später Wasserdampf und Schwefel. Die Masse hatte sich ebenfalls zum grössten Theil verflüchtigt. Der Rückstand war weiss, entwickelte an der Luft viel Schwefelwasserstoff und reagirte stark alkalisch. Er löste sich zum Theil in Wasser, das Filtrat gab eine starke Reaction mit Nitroprussidnatrium. Der durch Wasser ungelöste Rückstand löste sich leicht ohne Gasentwicklung in Salzsäure. Es hatte sich demnach $MgO + K^2S$ gebildet.

Schwefelsaures Zink-Kalium, $ZnK^2(SO^4)^2$. Die Einwirkung fand schon bei niederer Temperatur als der der hellen Rothgluth statt. Es trat dabei schweflige Säure und Wasserdampf auf, später bei höherer Temperatur Schwefel und Schwefelwasserstoff. Der Rückstand bestand aus rothen prismatischen Krystallen, die sich an der Luft unter Entwicklung von Schwefelwasserstoff trübten und weiss wurden. Die wässrige Lösung reagirte stark alkalisch und gab mit Nitroprussidnatrium eine starke Reaction auf Schwefelmetalle. Es befand sich kein Zink in derselben. Der von Wasser nicht gelöste Rest war unlöslich in kochender Essigsäure, bestand mithin nicht aus Oxyd, dagegen löste er sich leicht in Salzsäure unter Entwicklung von Schwefelwasserstoff. Da keine niedere Schweflungsstufe des Zinkes bekannt ist, so kann nur die Bildung eines Oxysulfuretes angenommen werden, gegen die die Unlöslichkeit in Essigsäure, auch durchaus nicht spricht, da wohl Oxysulfurete des Zinkes bekannt sind, die ihr Oxyd nicht an Essigsäure

abgeben [1]). Die Analyse konnte leider nicht ausgeführt werden, da sich auch hierbei sehr viel Substanz verflüchtigt hatte und der zurückgebliebene Rest zu wenig zur Analyse war.

Schwefelsaures Aluminium Kalium $AlK(SO^4)^2$: Der Kalialaun wurde genau wie die obigen Doppelsalze behandelt. Es entwickelte sich schweflige Säure, und Wasserdampf. Der Rückstand war weiss, stark alkalisch und enthielt kein Schwefelmetall, wohl aber etwas, wenn auch nur wenig, Schwefelsäure. Die Substanz wurde mit Salzsäure behandelt. Es blieben hierbei 42,4% Thonerde ungelöst zurück. Aus der Formel

$$5Al^2O^3 + 5K^2O = 4Al^2O^3 + 2[Al(OK)^3 + K^2O]$$

berechnet sich für die unlösliche Thonerde 41,6%. Es hatte sich mithin $2Al^2O^3 + [Al(OK)^3 + K^2O]$ gebildet.

Schwefelsaures Chrom-Kalium, $CrK(SO^4)^2$: Bei dieser Einwirkung bildete sich schweflige Säure, Wasserdampf, Schwefel und Schwefelwasserstoff. Der Rückstand war schön grün gefärbt und entwickelte an der Luft Schwefelwasserstoff. Schüttelte man denselben längere Zeit mit kaltem Wasser, so ging Chrom in Lösung, das selbst beim Kochen nicht herausfiel. Das Filtrat gab mit Nitroprussidnatrium eine starke Reaction auf Schwefelmetalle. Mit Salzsäure behandelt, wurde viel Schwefelwasserstoff frei unter Abscheidung von etwas Schwefel. Lässt man die Substanz längere Zeit an der Luft stehen, so geht kein Chrom mehr in Lösung beim Schütteln mit Wasser und die Masse enthält Schwefelsäure.

---

1) Kersten, Schw. 57, 186.

Die Substanz wurde mit rauchender Salpetersäure übergossen und einige Zeit gekocht. Es blieb hierbei ein Theil des Chromoxydes ungelöst zurück.

Die Analyse ergab:

44,2% ungelöstes Chromoxyd

14,3% gelöstes Chromsulfid.

Berechnet man den Procentgehalt aus der Formel:

$2Cr^2O^3 + (Cr(SK)^3 + K_2S)$

so ergiebt sich:

44,7% ungelöstes Cr^2O^3

14,7% gelöstes Cr^2S_3

40,4% gelöstes K^2S.

Es hatte mithin die Bildung von: $2Cr^2O^3 + [Cr(SK)^3 + K^2S]$ stattgefunden.

Schwefelsaures Eisenkalium, $K^2Fe(SO^4)^2$. Es entwickelte sich hierbei zuerst viel Wasserdampf und schweflige Säure, später Schwefelwasserstoff mit Schwefel. Die Masse hatte sich wiederum zum grössten Theil verflüchtigt. Der Rückstand war schwarz, gab mit Nitroprussidnatrium eine starke Reaction auf Schwefelmetalle. Es hatte sich also wahrscheinlich $Fe^2S + K^2S$ gebildet.

Einwirkung von überhitztem Wasserdampf auf Sulfide.

Schwefelmagnesium, MgS, wurde bereitet durch Erhitzen von Magnesia im Schwefelkohlenstoffstrom. Die erhaltene Masse wurde in ein Schiffchen gebracht und dieses in ein vorher, vermittelst eines Glaser'schen Ofens, zur Rothgluth erhitztes Verbrennungsrohr geschoben,

welches vollständig mit Wasserdampf gefüllt war. Es bildete sich gleich zu Anfang viel Schwefelwasserstoff und an dem kälteren Theile des Rohres zeigte sich eine Abscheidung von Schwefel, während später schweflige Säure entwich. Der Rückstand gab beim Uebergiessen mit Salzsäure keinen Schwefelwasserstoff, ebenso gab die Lösung mit Chlorbarium keine Reaction auf Schwefelsäure. Es war mithin das Schwefelmagnesium vollständig in Magnesia — MgO — übergegangen.

Schwefelcalcium, Schwefelstrontium, Schwefelbarium, CaS, SrS, BaS. Diese drei Substanzen wurden wie das Schwefelmagnesium in einem Verbrennungsrohr mittelst des Glaser'schen Ofens erhitzt. Die Zersetzung war jedoch nach sechsstündiger Einwirkung noch eine sehr unvollständige, wohl aber war ein Unterschied in der Grösse derselben auf die verschiedenen Sulfide bemerkbar. Um nun vollständig gleichmässige Bedingungen zu haben und so das Maass der Zersetzung zu bestimmen, wurden die drei Schiffchen in ein vorher zur Weissgluth erhitztes Rohr geschoben, welches vollständig mit Wasserdampf erfüllt war. Es entwich ein Gemenge von Wasserstoff und schwefliger Säure. Die Schiffchen mit der Substanz wurden nun drei Stunden lang der hellen Rothgluth ausgesetzt. Das Resultat war folgendes: Das Schwefelcalcium war schneeweiss geworden und gab beim Uebergiessen mit Salzsäure nur sehr wenig Schwefelwasserstoff. Die Analyse gab: 8,3% $CaSO^4$. Das Schwefelstrontium war nur wenig weisser geworden und gab mit Salzsäure noch viel Schwefelwasserstoff. Die Analyse gab: 29,5% $SrSO^4$. Das Schwefelbarium hatte seine Farbe gar nicht

verändert, gab mit Salzsäure viel Schwefelwasserstoff und enthielt: 37,1% $BaSO^4$. Schwefelaluminium, Al^2S^3, dargestellt wie das Schwefelmagnesium und auch ebenso behandelt, entwickelte sofort viel Schwefelwasserstoff. Später traten keine Schwefelhaltigen Gase mehr auf. Der Rückstand bestand aus Thonerde mit wenig Schwefelsäure-Gehalt.

Einwirkung von Schwefelwasserstoff auf Oxyde.

Kupferoxydul, Cu^2O: Die Einwirkung ging schon in der Kälte vor sich unter starker Erwärmung. Die Substanz färbte sich schnell schwarz unter Austritt von Wasser. Eine Schwefelabscheidung fand nicht statt. Die Analyse ergab einen Gehalt von 20,43% S berechnet auf Cu^2S 20,15% S. Es war mithin Kupfersulfür gebildet worden.

Kupferoxyd, CuO: Auch hier ging die Einwirkung schon in der Kälte vor sich unter starker Erwärmung und unter Bildung von viel Wasser und Abscheidung von Schwefel. Die Färbung war zuerst tief schwarz, wurde aber später etwas heller. Es scheint also die Zersetzung in zwei Phasen vor sich zu gehen, nach den Gleichungen:

$$CuO + H^2S = CuS + H^2O$$
$$2CuS = Cu^2S + S$$

Die Analyse gab dieser Annahme gemäss, bei zwei Versuchen die Resultate:

19, 8% S
20, 7% S
2) 40,5
Mittel 20, 2% S

berechnet auf Cu^2S ergiebt sich: 20,15% S. Der Rückstand war vollständig von Oxyd frei, da er beim Behandeln mit Salzsäure kein Kupfer an dieselbe abgab.

Magnesiumoxyd: MgO. In der Kälte fand keine Einwirkung statt, bei längerem Erwärmen bildete sich etwas Wasser. Die Analyse gab: 2,0% S berechnet auf 36 MgO + MgS ergeben sich 2,1% S. Es ist mithin die Einwirkung, wie voraus zu sehen war, eine sehr geringe.

Calciumoxyd, CaO. In der Kälte fand ebenfalls keine Einwirkung statt. Beim Erwärmen bildete sich viel Wasser mit einer sehr geringen Schwefelabscheidung und die Substanz färbte sich dabei etwas gelblich. Die Analyse gab: 27,5% S. Die Einwirkung liess sich bei der angewandten Temperatur nicht weiter treiben. Es stimmt obiger Schwefelgehalt überein mit dem in dem Oxysulfuret 4 CaS + 3 CaO, welches 28,0% S verlangt.

Strontiumoxyd, SrO. Die Einwirkung geschieht hier schon in der Kälte unter Bildung von Wasser und Abscheidung von Schwefel. Die Erwärmung ist ziemlich stark. Die Analyse gab: 18,1% S berechnet auf das Oxysulfuret 2SrS + SrO ergiebt sich: 18,6% S.

Bariumoxyd, BaO. Der Baryt erwärmt sich nicht. Bildet beim Erhitzen viel Wasser, aber es scheidet sich kein Schwefel dabei ab. Seine Farbe wird gelblich. Die Analyse ergab: 14,5% S, genau dieselbe Menge berechnet sich auch aus der Formel: 3 BaS + BaO. Bei der angewandten Temperatur geht die Einwirkung nicht weiter.

Zinkoxyd, ZnO. Es erhitzt sich schwach unter Abscheidung von Schwefel und Wasser und färbte sich dabei hellgelb. Die Analyse gab: 33,24% S, berechnet auf ZnS erhält man 32,91% S.

Cadmiumoxyd, CdO. Das Cadmiumoxyd wirkt in der Kälte nicht ein. Beim Erwärmen färbt es sich gelb und bei stärkerem Erhitzen roth. Es scheidet sich viel Wasser und Schwefel ab. Beim Behandeln mit Salzsäure geht viel Oxyd in Lösung. Die Analyse gab: 9,8% S. Es folgt daraus ein Gehalt von 44,1% CdS.

Quecksilberoxyd, HgO. Es erhitzt sich stark und bildet unter Abgabe von Wasser und Schwefel schwarzes Schwefelquecksilber. Die Analyse gab: 14,1% S, für HgS sind verlangt 13,8% S.

Aluminiumoxyd, Al^2O^3. Das Thonerdeanhydrid wird in der Kälte nicht angegriffen. Beim Erhitzen färbt es sich gelblich, später bläulich schwarz und wird bei längerem Erhitzen wieder weiss. Es bildete sich unter Austritt von Wasser und Schwefel etwas Schwefelaluminium.

Gefunden 2,7% S mithin ein Gehalt von 3,3% Al^2S^3 entstanden.

Zinnoxydul, SnO. Dasselbe erwärmt sich und bildet unter Abgabe von Wasser Zinnsulfür SnS.

Zinnoxyd, SnO^2. Die Zinnsäure färbt sich unter Abscheidung von Wasser und Schwefel gelbbraun.

Gefunden 37,5% S berechnet auf SnS^2 37,2% SO^2.

Oxyde des Blei's, Pb^2O. PbO, PbO^2. Alle drei erwärmen sich unter Abscheidung von Wasser, PbO und PbO^2, scheiden ausserdem noch Schwefel ab, Pb^2O nicht.

Die Analysen gaben folgende Resultate:

Pb^2O	7, 02% S
PbO	2, 1 % S
PbO^2	11,1 % S.

Es geht hieraus hervor, dass sich keine in der Wärme

constante Verbindung bildet und alle Bleisubsulfurete beim Erhitzen Schwefel verlieren. Ganz analog der Einwirkung von Wasserstoff auf schwefelsaures Bleioxyd.

Arsenige Säure, Arsensäure, As^2O^3, As^2O^5. Sie färben sich beide unter Abgabe von Wasser und Schwefel gelb, später rothgelb und sublimiren tief dunkelroth.

Gefunden wurden für:

As^2O^3 30,1% S

As^2O^5 30,4% S

berechnet auf As^2S^2 erhält man: 29,9% S.

Antimonige Säure, Sb^2O^3. Sie färbt sich schon in der Kälte gelb, wird beim Erwärmen braun und zuletzt schwarz. Es bildet sich hierbei viel Wasser, aber kein Schwefel. Gefunden 19,6% S. Verlangt wird durch das Oxysulfuret Sb^2OS^2 19,7% S.

Es ist diese Einwirkung vollständig analog der von Regnault durch Wasserdampf auf Schwefelantimon.

Antimonsäure, Sb^2O^5. Dieselbe geht dieselben Farben durch wie die antimonige Säure. Es bildet sich jedoch neben Wasser noch viel Schwefel. Gefunden 23, 8% S. Verlangt wird durch das Oxysulfuret

$$Sb^2S^3 . Sb^2OS^2 = Sb^4S^5O$$

24,09% S. Vergleicht man die Formeln dieser beiden Oxysulfurete $Sb^4S^4O^2$ und Sb^4S^5O so sieht man, dass sich das aus der Antimonsäure von dem aus der antimonigen Säure nur dadurch unterscheidet, dass im letzteren ein Atom Sauerstoff mehr durch Schwefel vertreten ist.

Wismuthoxyd, Bi^2O^3. Es färbt sich rasch schwarz und giebt Wasser und Schwefel ab.

Gefunden:

Bi	89,2%
S	10,4%

berechnet auf Bi^4S^3 folgt:

Bi	89,6%
S	10,3%

Chromoxyd, Cr^2O^3. In der Kälte findet keine Einwirkung statt, beim Erwärmen nimmt es eine graue Färbung an unter Bildung von Wasser und Schwefel. Die Analyse ergab:

In Säure ungelöstes Chromoxyd 67,7% und 14,9% S.

Es sind also im gelösten Theil 46,8% S enthalten, gefordert werden für Cr^2S^3 47,7% S.

Cobaltoxydul, CoO. Es färbt sich beim Erwärmen etwas heller unter Abscheidung von Wasser und Schwefel. Gefunden wurden:

	19,9% S und
	18,5% S
2)	38,4
Mittel	19,2% S.

Verlangt werden von CoO. CoS 19,3% S, das Endproduct ist also dasselbe, wie bei der Einwirkung von Wasserstoff auf Schwefelsaures Kobalt.

Nickeloxydul, NiO: Dasselbe entwickelt beim Erwärmen Wasserdampf und färbte sich tief schwarz. Die Analyse gab: 24,1% S berechnet auf 2NiS.NiO 24, 7% S.

Nickeloxyd, Ni^2O^3: Es erwärmte sich stark unter Abscheidung von Wasser. Es bildete sich hierbei merkwürdiger Weise kein Schwefel, trotzdem die resultirende Substanz aus NiS bestand.

Gefunden 35,8% S
Berechnet 35,1% S

Zusammenstellung der Resultate und Folgerungen.

Um eine Uebersicht über das Verhalten der verschiedenen Elemente zu gewinnen, legen wir der Betrachtung der Ergebnisse das nach der Grösse der Atomgewichte geordnete System der Elemente [1]) zu Grunde. In nachstehender Tafel sind die Zeichen der Elemente eingeklammert, welche bis jetzt nicht in der angegebenen Art untersucht worden sind.

I.		II.		III.		IV.		V.		VI.		VII.		VII
a	b	a	b	a	b	a	b	a	b	a	b	a	b	
(Li)		(Be)		(B)		(C)		(N)		(O)		(F)		
Na		Mg		Al		(Si)		(P)		(S)		(Cl)		
K		Ca		—		Ti			(V)		Cr		Mn	Fe, Co
	Cu		Zn		(Ga)		—	As		(Se)		(Br)		
(Rb)		Sr		(Y)		(Zr)			(Nb)		Mo		—	(Ru,Rh
	Ag		Cd		(Jn)		Sn	Sb		(Te)		(J)		
(Cs)		Ba		(Ce)		(La)			—		(Di) ?			
						—			(Ta)		(W)		—	(Os, Jr
	(Au)		Hg		Tl		Pb	Bi						

In der am Schlusse gegebenen Tabelle sind die Resultate der in dieser Arbeit behandelten Einwirkungen mit Angabe des Experimentators übersichtlich zusammengestellt. Beim Durchgehen der einzelnen Gruppen — der Vertikalcolumnen des natürlichen Systems — finden sich, wie nach der obigen Auseinandersetzung zu erwarten war, mancherlei Uebereinstimmungen und es lassen sich aus den Resultaten der verschiedenen Einwirkungen Schlüsse auf die Grösse der Verwandtschaft des Schwefels und Sauerstoffs zu den Metallen ziehen. Es lässt sich

1) Lothar Meyer, Mod. Th. 2. Aufl. 303.

ferner bei der Vergleichung dieser verschiedenen relativen Grössen der Affinität zu den, nach den Horizontalreihen des obigen Systems geordneten Metallen ein periodisches Steigen und Fallen des Verhältnisses ihrer Affinität zum Schwefel zu der zum Sauerstoff beobachten, so dass dasselbe ebenfalls als Function des Atomgewichtes erscheint.

Die Gruppe Ia bestehend aus Kalium und Natrium konnte leider nicht näher untersucht werden, da es an Gefässen fehlte, welche von den geschmolzenen Schwefelmetallen des Kaliums und Natriums nicht angegriffen werden. Es ist jedoch so gut wie sicher anzunehmen, dass beide leicht und vollständig durch überhitzten Wasserdampf in schwefelsäure Salze übergeführt werden. Da nun Wasserstoff mit den Sulfaten Sulfide, Schwefelwasserstoff mit den Oxyden ebenfalls Sulfide bildet, so wäre ihr Verwandtschaft zum Schwefel nach den in der Einleitung entwickelten Relationen grösser als die zum Sauerstoff.

In der Gruppe Ib verhalten sich beide Metalle Kupfer und Silber vollkommen analog. Es ist hiermit eine neue Thatsache gegeben, welche für die Zusammengehörigkeit dieser beiden Metalle spricht. Ihre Verwandtschaft zum Schwefel ergiebt sich als nahezu gleich gross wie die zum Sauerstoff. Die Bildung von Sulfid ist hier kein Beweis für die festere Bindung des Schwefels, da der Entstehung desselben ausser der Affinität des Metalls zum Schwefel auch noch die in der Einleitung erwähnte Constante C behülflich ist.

In der Gruppe IIa zeigte sich ein merkwürdiges Verhalten der vier Metalle Mg, Ca, Sr, Ba. Es bilden sich zunächst bei der Einwirkung des Wasserstoffs auf

ihre Sulfate Substanzen von folgender Zusammensetzung:

$$MgO$$
$$CaO + 6\,CaS$$
$$SrO + 12\,SrS$$
$$BaS$$

Man sieht, dass hier vom Magnesium zum Barium genau in der Reihenfolge ihrer Atomgewichte, ein Steigen des Schwefelgehaltes stattfindet. Ganz analog sind die Resultate bei der Einwirkung des Schwefelwasserstoffes auf die Oxyde. Es entstehen folgende Verbindungen:

	ber.	gef.
$MgS + 36\,MgO$	2, 1	2, 0
$12\,CaS + 9\,CaO$	28,0	27,5
$12\,SrS + 6\,SrO$	18,6	18,1
$12\,BaS + 4\,BaO$	14,5	14,5

Ebenso verhält sich auch die Einwirkung von überhitztem Wasserdampf auf ihre Sulfide. Es bildeten sich nach einer dreistündigen Einwirkung, in welcher die Sulfide vollständig gleichen Bedingungen ausgesetzt waren, Substanzen von folgendem Gehalt an schwefelsaurem Salz:

0,0% $MgSO^4$
8,3% $CaSO^4$
29,5% $SrSO^4$
37,1% $BaSO^4$

Ausserdem wurde hierbei der grösste Theil des Schwefelcalciums in Calciumoxyd übergeführt, während dies beim Strontium und Barium nicht der Fall war. Es geht hieraus hervor, dass das Verhältniss der Affinität der Metalle Mg, Ca, Sr, Ba zum Schwefel zu der zum Sauerstoff in angegebener Reihenfolge wächst. Es ergiebt sich

mithin für die Affinität desselben Metalles zum Schwefel und Sauerstoff:

1) Magnesium grössere Affinität zum Sauerstoff. 2) Calcium ungefähre Gleichheit der Affinitäten. 3) Strontium und Barium bedeutend überwiegende Affinität zum Schwefel.

In der Gruppe IIb ist die Grösse der Affinität der Metalle Zn, Cd, Hg zum Schwefel ziemlich dieselbe wie die zum Sauerstoff. Wasserdampf bildet aus den Sulfiden Oxyde und umgekehrt verwandelt Schwefelwasserstoff die Oxyde wieder in Sulfide. Aus der Einwirkung des Wasserstoffs auf die Sulfate folgt eine im umgekehrten Verhältniss der Atomgewichte abnehmende Affinität zu beiden Metalloiden, da beim Zink das Oxysulfuret, beim Cadmium neben dem Sulfid schon Metall und beim Quecksilber nur Metall entsteht.

In der dritten Gruppe ist die Affinität des Schwefels zu den Metallen, Al und Tl, viel geringer als die des Sauerstoffs zu denselben. Jedoch lässt sich der Schwefel nie ganz aus ihnen entfernen, denn sowohl bei der Einwirkung des Wasserstoffs auf Sulfate, als auch der des Wasserdampfes auf die Sulfide findet man etwas Schwefelsäure und ebenso und zwar in demselben Verhältniss wird bei der Einwirkung von Schwefelwasserstoff auf das Oxyd Schwefelmetall gebildet. Ebenso wie das Aluminium scheint sich auch das zu dieser Gruppe gehörige Thallium zu verhalten, indem es bei der Einwirkung von Wasserstoff auf schwefelsaures Thallium[1]) nie vollständig von der Schwefelsäure befreit werden kann.

---

1) Carstanjen, J. f. pr. Chem. 102, 32.

Die vierte Gruppe, bestehend aus Ti, Sn, Pb, verhält sich ähnlich wie die dritte. Nur sind in ihr beide Affinitäten geringer als in der vorhergehenden. Ihre Sulfate sind durch Wasserstoff leicht reducirbar und geben Gemenge von Metall und Sulfid. Wasserdampf verwandelt die Sulfide in Oxyde, beim Blei ist diese Umwandlung nur sehr gering; Schwefelwasserstoff verwandelt die Oxyde wieder leicht in Sulfide. Aus der Betrachtung der Tafel sieht man, dass die Affinität zum Schwefel etwas, besonders beim Blei, die zum Sauerstoff übersteigt.

In der Gruppe Va — As, Sb, Bi — scheinen einige Sauerstoffatome fester gebunden zu sein, als andere und desshalb wird hier die Bildung von Oxysulfureten befördert. Wasserstoff reducirt die Sulfate fast vollständig zu Metall, Wasserdampf giebt mit den Sulfiden Oxysulfurete und ebenso bildet Schwefelwasserstoff mit den Oxyden Oxysulfurete oder niedere Schweflungsstufen. Da sich bei Einwirkung von Wasserdampf die Oxyde nicht bilden, so ist hieraus eine grössere Affinität zum Schwefel zu schliessen.

In der sechsten Gruppe zeigt das Chrom grosse Aehnlichkeit mit dem Aluminium, nur ist seine Affinität zum Schwefel etwas grösser.

Die siebente und achte Gruppe, enthaltend die Metalle Mn, Fe, Co, Ni, gleicht der vierten. Sie giebt wie diese bei der Einwirkung des Wasserstoffs auf Sulfate Oxysulfuret oder niedere Schweflungsstufen; Wasserdampf auf die Sulfide giebt Oxyde, bei einigen, Co und Ni, ist die Einwirkung nur sehr gering; Schwefelwasserstoff bildet mit Oxyden wieder die Sulfide. Aus diesen Einwirkungen ergiebt sich: Mn und Fe etwa gleiche Affinität zum

Sauerstoff wie zum Schwefel, Ni und Co etwas grössere Affinität zum Schwefel wie zum Sauerstoff.

Die Endproducte der Einwirkng von Wasserstoff auf schwefelsaure Doppelsalze sind bei vielen Salzen dieselben, wie diejenigen, welche die Salze einzeln gaben, so erhält man aus; $MgK^2(SO^4)^2$ — $MgO + K^2S$; $ZnK^2(SO^4)^2$ giebt Zinkoxysulfuret und K^2S; $FeK^2(SO^4)^2$ giebt $Fe^2S + K_2S$. Es scheint jedoch bei denjenigen schwefelsauren Salzen, die einzeln zu Metall reducirt werden, diese Reduction durch die Gegenwart des Schwefelkaliums verhindert zu werden; so bildet $CuK^2(SO^4)^2$ nicht $Cu + K^2S$ sondern $Cu^2S + K^2S$. Aehnlich verhält sich das $KCr(SO^4)^2$, dasselbe bildet nicht $Cr^2O^3 + K^2S$ sondern ein Doppelsalz aus $Cr^2S^3 + K^2S$, wobei freilich auch viel Cr^2O^3 entsteht.

Anders verhält sich das $AlK(SO^4)^2$. Es bildet sich kein K^2S sondern nur $Al(OK)^3 + K^2O$ neben Al^2O^3. Nach den Gleichungen:

$$Al^2(SO^4)^3 + 3H^2 = Al^2O^3 + 3SO^2 + 3H^2O$$

$$5Al^2O^3 + 5K^2SO^4 = 4Al(OK)^3 + 2[Al^2O^3 + K^2O] + 5SO^3$$

Es tritt bei der Einwirkung kein Schwefelwasserstoff auf; ein Beweis, dass die Thonerde hier die Schwefelsäure austreibt.

Stellt man die Metalle in der Reihenfolge, wie sie in den obigen Gruppen gegeben ist, neben einander, so bemerkt man ein periodisches Steigen und Fallen der Grösse ihrer Affinitäten zum Schwefel. In der ersten Gruppe, K, Na, Cu, Ag fällt sie von K zum Ag in der zweiten, Mg, Ca, Zn, Sr, Cd, Ba, Hg, ist sie beim Mg fast Null, steigt bis zum Ba und fällt wieder zum Hg. Das in der dritten Gruppe enthaltene Aluminium bietet wiederum ein Minimum der Affinität zum Schwefel dar.

In der vierten und fünften Gruppe Sn, Pb; As, Sb, Bi steigt die Affinität nochmals bis zum As und fällt von da zum Bi. In der sechsten Gruppe stellt das Ca wieder ein Minimum der Affinität dar. Von ihm aus steigt dieselbe in die siebente und achte Gruppe zum Mn, Fe, Co, Ni.

Vergleicht man die hierbei auftretenden Maxima der Affinität zum Schwefel K, Na, Sr, Ba mit den Maximis der Curve, welche entsteht, wenn man die Atomgewichte auf die Abscissen und die Atomvolumina auf die Ordinaten Halbaxe abträgt [1]), so findet man hier eine vollständige Uebereinstimmung. Es folgt daraus, dass, soweit die Beobachtungen reichen, bei den Elementen mit dem grössten Atomvolumen auch das Verhältniss der Affinitäten des Schwefels und des Sauerstoffs zu denselben ein grösstes ist.

Zuletzt wäre noch eine Erscheinung näher zu erwähnen, welche bei den Einwirkungen des Schwefelwasserstoffs auf die Oxyde beobachtet wurde.

Es betrifft dies die Abscheidung von Schwefel bei diesen Processen. Diese Abscheidung rührt nicht von der Zersetzung des Schwefelwasserstoffs durch die zur Einwirkung verwandte Temperatur her, was durch einen Versuch, vermittelst Erhitzen der Röhren bei durchgehendem Schwefelwasserstoff, wobei keine Schwefelabscheidung stattfand, erwiesen wurde. Eine Erklärung ist leicht darin gefunden, dass sich zunächst eine höhere Schwefelungsstufe bilde und diese sich dann wieder unter Abgabe von Schwefel zersetze. Auf diese Art ist die Abscheidung des Schwefels bei der Einwirkung auf CuO, Sb^2O^5, Bi^2O^3

1) M. Th. 2. Aufl. 306.

und As^2O^3 leicht zu verstehen, weil die entstandenen Sulfide weniger Schwefel enthalten als die Oxyde Sauerstoff. Bei den Oxyden ZnO, CdO, HgO, SnO^2, Cr^2O^3, FeO, CoO lässt die Abscheidung von Schwefel sich aber nicht aus dieser Annahme erklären.

Keinen oder nur sehr wenig Schwefel schieden ab die Oxyde: Cu^2O, CaO, SrO, BaO, SnO, Pb^2O, Sb^2O^3, NiO.

Merkwürdiger Weise schied Ni^2O^3 ebenfalls keinen Schwefel ab, woran wohl die leichte Zersetzbarkeit desselben Schuld ist.

M.	Einwirkung von H^2 auf Sulfate.	Einwirkung von H^2O auf Sulfide.	Einwirkung von H^2S auf Oxyde.
		Ia	
Na	»	»	Na^2S (Kirscher)
K	K^2S (Berzelius)	»	»
		Ib	
Cu	Cu (Arfvedson)	Cu (Regnault)	Cu^2S (Ego)
Ag	Ag (Ego)	Ag » (schwach)	Ag^2S (Böttger)
		IIa	
Mg	MgO (?)	MgO (Ego)	sehr wenig MgS (Ego)
Ca	CaS (Regnault) 6CaS + CaO (Ego)	CaO + sehr wenig $CaSO^1$ (Ego)	CaS (Berzelius) 4CaS + 3CaO (Ego)
Sr	SrS (Forster) 12SrS + SrO (Ego)	$SrSO^1$ (Ego)	2SrS + SrO (Ego)
Ba	BaS (Forster) BaS (Ego)	$BaSO^1$ (Regnault Lauth, Ego)	BaS (Berzelius) 3BaS + BaO (Ego)
		IIb	
Zn	Zn^2OS (Arfvedson, Rammelsberg)	ZnO (Regnault)	ZnS (Arfvedson, Ego)
Cd	CdS + Cd (Schüler)	CdO (Regnault Wackenroder)	CdS (Ego)
Hg	Hg (Ego)	Hg (Regnault)	HgS (Ego)
		III	
Al	Al^2O^3 (Ego)	Al^2O^3 + wenig $Al^2(SO^1)^3$ (Ego)	wenig Al^2S^3 (Ego)
		IV	
Ti	»	TiO^2 (Regnault)	
Sn	Sn + Sn^2S (Arfvedson)	SnO^2 (Regnault)	SnS (aus dem Oxydul) SnS^2 (aus dem Oxyd) (Ego)
		Pb (Regnault)	
Pb	Pb + PbS (Arfvedson Rodwell)	PbS + Pb + PbO (Descotils) PbS + $PbSO^1$ (Pattinson) (gering)	Pb + PbS (Ego)
		Va	
As	»	As^2OS^2 (Regnault)	As^2S^2 (Ego)
Sb	Sb^2O^3 + Sb + Sb^2S^3 (Arfvedson)	Sb^2OS^2 (Regnault)	$Sb^1O^2S^1$ (aus Sb^2O^3) Sb^4OS^5 (aus Sb^2O^5) (Ego)
Bi	Bi (Arfvedson)	Bi (Regnault)	Bi^4S^3 (Ego)
		VI	
Cr	Cr^2O^3 (Schrötter) Cr^2O^3 + Cr^2S^3 (Traube) 12 Cr^2O^3 + $Cr^4O^3S^3$ (Ego) ($^1/_5$ S)	Cr^2O^3 + Cr^2S^3 (Regnault) ($^1/_5$ S)	Cr^2S^3 + Cr^2O^3 (Ego) ($^3/_{10}$ S.)
		VII u. VIII.	
Mn	Mn^2OS (Arfvedson)	Mn^3O^4 (Regnault) (Verlust $^2/_3$ S)	MnS (Arfvedson)
Fe	Fe^2S (aus FeO, Arfvedson) Fe^8S (aus Fe^2O^3 Arfvedson)	Fe^2O (Regnault)	Fe^2O^3 + 1, 2, 3 Fe^2S^3 (Rammelsberg) F^5S^6 (Rammelsberg, bei längerem Glühen) FeS (Sidot) FeS^2 (Berzelius)
Co	Co^2OS (Arfvedson)	CoO (Regnault) (gering)	Co^3OS (Ego) Co^2S^3 (Berzelius) Co^4S^5 (Arfvedson) Co^1S^3 (Hjortdahl) } bei steigender Temperatur.
Ni	Ni^2S (Arfvedson)	NiO (Regnault) Verlust $^1/_{15}$ S)	NiS (Arfvedson, Ego)